

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

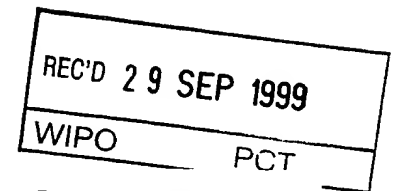
IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
CONFÉDÉRATION SUISSE
CONFEDERAZIONE SVIZZERA



**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Bescheinigung

Die beiliegenden Akten stimmen mit den ursprünglichen technischen Unterlagen des auf der nächsten Seite bezeichneten Patentgesuches für die Schweiz und Liechtenstein überein. Die Schweiz und das Fürstentum Liechtenstein bilden ein einheitliches Schutzgebiet. Der Schutz kann deshalb nur für beide Länder gemeinsam beantragt werden.

0917 87 942

Attestation

Les documents ci-joints sont conformes aux pièces techniques originales de la demande de brevet pour la Suisse et le Liechtenstein spécifiée à la page suivante. La Suisse et la Principauté de Liechtenstein constituent un territoire unitaire de protection. La protection ne peut donc être revendiquée que pour l'ensemble des deux Etats.

Attestazione

Gli uniti documenti sono conformi agli atti tecnici originali della domanda di brevetto per la Svizzera e il Liechtenstein specificata nella pagina seguente. La Svizzera e il Principato di Liechtenstein formano un unico territorio di protezione. La protezione può dunque essere rivendicata solamente per l'insieme dei due Stati.

Bern, 2 2. Sep. 1999

Eidgenössisches Institut für Geistiges Eigentum
Institut Fédéral de la Propriété Intellectuelle
Istituto Federale della Proprietà Intellettuale

Patentverfahren
Administration des brevets
Amministrazione dei brevetti

U. Kohler

de la Propriété Intellectuelle

17

Patentgesuch Nr. 1998 1958/98

HINTERLEGUNGSBESCHEINIGUNG (Art. 46 Abs. 5 PatV)

Das Eidgenössische Institut für Geistiges Eigentum bescheinigt den Eingang des unten näher bezeichneten schweizerischen Patentgesuches.

Titel:

Sicherheitspapier und andere Sicherheitsartikel.

Patentbewerber:

ETHZ Institut für Polymere
Universitätsstrasse 41
8092 Zürich ETH-Zentrum

Vertreter:

Troesch Scheidegger Werner AG
Siewerdtstrasse 95 Postfach
8050 Zürich

Anmeldedatum: 25.09.1998

Voraussichtliche Klassen: D21H

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Sicherheitspapier und andere Sicherheitsartikel

FELD DER ERFINDUNG

Die vorliegende Erfindung betrifft Sicherheitspapier und Sicherheitsartikel ganz allgemein also Artikel deren Fälschung durch ein oder mehrere Sicherheitselemente verhindert oder erschwert werden soll. Die vorliegende Erfindung betrifft gleichermassen eine Methode zur Herstellung solcher Sicherheitsartikel sowie ein Verfahren zum Gebrauch derselben.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

Es ist gemeinhin bekannt, dass für Sicherheitspapiere und Sicherheitsartikel ganz allgemein, zum Beispiel für Banknoten, Checks, Aktien, Obligationen, Ausweise, Pässe, Führerausweise, Eintrittskarten, Briefmarken und ähnliche Dokumente oder beispielsweise für Bankkarten, Kreditkarten und dergleichen Sicherheitselemente eingesetzt werden, welche den Zweck haben die Fälschung dieser Objekte durch Unberechtigte zu verhindern oder zu erschweren (R. van Renesse "Optical Document Security" (1997), Artech House, Boston). Gleichermassen werden solche Sicherheitselemente dazu verwendet um die Echtheit oder Gültigkeit von Objekten zu kennzeichnen oder, ganz allgemein, um die Identifikation von Objekten zu ermöglichen oder zu erleichtern.

15500

Zum Beispiel ist die Verwendung von Sicherheitsfäden oder -
Streifen, welche beispielsweise aus einem mit Metall beschichteten
Kunststoff bestehen können, in Sicherheitspapieren, insbesondere
für die Verwendung in Banknoten und ähnlichen Wertpapieren weit
verbreitet. Wenn diese Sicherheitsfäden oder -Streifen beispiels-
weise in das Sicherheitspapier eingebettet werden und dieses
anschliessend allenfalls bedruckt wird, können diese Sicherheits-
elemente nicht ohne weiteres erkannt werden wenn das Objekt in
Reflexion betrachtet wird. Sie erscheinen aber als dunkler Schatten,
wenn das Objekt durchleuchtet und damit in Transmission
observiert wird. Insbesondere um die Fälschungssicherheit von
Sicherheitsartikeln, beispielsweise von Sicherheitspapieren, zu
gewährleisten sind in der letzten Zeit viele Vorschläge gemacht
worden, Sicherheitselemente mit bestimmten Eigenschaften zu
versehen, so dass nicht nur die Gegenwart von Sicherheitselementen
an und für sich, sondern insbesondere auch das Vorhandensein
spezieller Eigenschaften die Authentizität des gesicherten Objekts
garantieren soll (US 4,897,300; US 5,118,349; US 5,314,739; US
5,388,862; US 5,465,301, DE-A 1,446,851; GB 1,095,286). Aus der
DE-A 1,446,851 ist zum Beispiel ein Sicherheitsfaden bekannt
geworden, welcher eine mehrfarbige Mikro-Bedruckerung aufweist;
die Druckfarbe kann dabei auch fluoreszierend sein. Die mit
unterschiedlicher Farbe bedruckten Flächen sind bei diesem Faden
so klein oder so nahe zusammen, dass sie vom blossen Auge nicht
unterschieden werden können und dem Betrachter deshalb als
einfarbiges Muster erscheinen. Die Mikro-Bedruckerung und deren
unterschiedlichen Farben können dagegen mit Hilfe einer Lupe oder

1959-98
eines Mikroskops erkannt werden. Ein ähnliches Sicherheitselement wird in GB 1,095,286 beschrieben, wobei die in jener vorbekannten Patentschrift beanspruchte Mikro-Bedruckung aus Zeichen und Mustern besteht. In der US 4,897,300 wird dagegen beispielsweise ein Sicherheitspapier beschrieben, in welchem mehrere Sicherheitsfäden eingebettet sind die mit verschiedenen, lumineszierenden Farbstoffen bedruckt sind. Letztere sind im unangeregten Zustand farblos oder papierfarbig und deshalb für den Betrachter nicht oder nur schlecht sichtbar. Durch Anregung, beispielsweise durch Bestrahlung mit ultravioletterm (UV) Licht, lumineszieren die Sicherheitsfäden die eine Grösse aufweisen, welche die Erkennung durch das blosse Auge ermöglicht. Zusätzlich ergeben sich durch das Überlappen verschiedenfarbiger Sicherheitsfäden charakteristische Mischfarben. Um die Sicherheit von Sicherheitspapieren, im speziellen Banknoten, weiter zu erhöhen, wird mithin ein Sicherheitsfaden oder -Streifen aus Kunststoff so in das Papier integriert, so dass "Fenster" in der Paperoberfläche den direkten Blick auf Teile der Oberfläche des Sicherheitselements freigeben, wie zum Beispiel in GB 1,552,853, GB 1,604,463 oder EP 0,059,056 beschrieben.

Es wird aber mithin als schwerwiegender Nachteil all dieser bekannten Sicherheitselemente angesehen, dass entweder die charakteristischen Authentizitätsmerkmale für einen Laien relativ schwer zu erkennen sind oder komplexe Geräte für die Erkennung nötig sind oder andererseits einfach erkennbare Authentizitätsmerkmale verhältnismässig einfach gefälscht werden können. Andererseits liegt es in der Nature der Sache, dass

100000

Sicherheitsartikel oft nach vergleichsweise kurzer Zeit gegen neuartige Produkte mit neuartigen Sicherheitselementen ausgetauscht werden, insbesondere um Fälschungen und anderen Missbrauch zu erschweren. Es besteht daher ein dringendes Bedürfnis nach neuartigen, sicheren und einfach erkennbaren Sicherheitselementen für Sicherheitspapiere und für Sicherheitsartikel ganz allgemein. Es ist daher eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, die erwähnten Nachteile der vorbekannten Sicherheitselemente zu beheben und Sicherheitspapiere und andere Sicherheitsartikel zu schaffen welche sich durch sichere und einfach erkennbare Sicherheitselemente auszeichnen. Es ist eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Sicherheitspapier und andere Sicherheitsartikel zu schaffen deren Identifikation durch solche Sicherheitselemente ermöglicht oder erleicht wird oder deren Echtheit oder Gültigkeit durch solche Sicherheitselemente gekennzeichnet ist. Weitere Aufgaben der vorliegenden Erfindung sind die Entwicklung einer Methode zur Herstellung dieser Sicherheitsartikel sowie die Verwendung derselben. Diese Aufgaben werden erfindungsgemäss dadurch gelöst, dass Sicherheitselemente verwendet werden, welche mindestens ein photolumineszierendes Segment aufweisen welches durch eine linear polarisierte Photolumineszenz und/oder linear polarisierte Absorption gekennzeichnet ist.

DEFINITIONEN

Die Bezeichnung *Sicherheitselement* bezieht sich auf ein, zum Beispiel, geformtes Objekt welches verschiedenste Formen aufweisen kann, zum Beispiel, aber nicht nur, Faser, Faden, Stab, Film, Blatt, Schicht, Band, Platte, Scheibe, Schnipsel und/oder Kombinationen daraus. Das Sicherheitselement kann homogen und kontinuierlich sein und kann strukturiert oder gemustert sein und kann mehrere individuelle Elemente, Zonen oder Pixel enthalten.

Die Bezeichnung *Sicherheitsartikel* bezieht sich auf Objekte deren Fälschung durch ein oder mehrere Sicherheitselemente verhindert oder erschwert werden soll oder deren Echtheit oder Gültigkeit durch ein oder mehrere Sicherheitselemente gekennzeichnet werden soll oder die durch ein oder mehrere Sicherheitselemente identifiziert werden sollen, zum Beispiel, aber nicht nur, Banknoten, Checks, Aktien, Obligationen, Ausweise, Pässe, Führerausweise, Eintrittskarten, Briefmarken, Bankkarten, Kreditkarten. Die Bezeichnung *Sicherheitspapier* bezieht sich auf Sicherheitsartikel die im wesentlichen aus Papier bestehen.

Um die Funktionsweise und Eigenschaften von Segmenten, Sicherheitselementen, Sicherheitsartikeln und die Bedingungen von Experimenten zu beschreiben, werden die folgenden, üblichen Definitionen verschiedener Achsen benutzt:

Die *polare Achse* eines linearen Polarisators oder Analysators ist die Richtung des elektrischen Feldvektors des Lichts, welches durch den Polarisator oder Analysators transmittiert wird. Die

135000
Polarisationsachse eines Segments oder - wenn singemäss
anwendbar - Sicherheitselements oder eines anderen Objekts ist die
Richtung des elektrischen Feldvektors des Lichts, welches vom
entsprechenden Segment, Sicherheitselement oder anderen Objekt
emittiert oder absorbiert wird.

Als Segment wird in dieser Schrift ein Teil eines Objektes,
insbesondere eines Sicherheitselements, bezeichnet, an welchem
der charakteristische Polarisationsgrad und die Polarisationsachse für
die Emission und die Absorption in adäquater Weise bestimmt
werden können.

In dieser Schrift wird der Polarisationsgrad für die Emission
durch durch das *Dichroische Verhältnis in Emission* ausgedrückt.
Das Dichroische Verhältnis in Emission ist definiert als das
Verhältnis der integrierten Photolumineszenz Emissionsspektren
gemessen, bei unpolarisierter Anregung, durch einen linearen
Polarisator dessen polare Achse parallel und senkrecht zur
Polarisationsachse des untersuchten Segments angeordnet ist.

In dieser Schrift wird der Polarisationsgrad für die Absorption
durch das *Dichroische Verhältnis in Absorption* ausgedrückt. Das
Dichroische Verhältnis in Absorption ist definiert als das Verhältnis
der Absorptionen gemessen bei der Anregungswellenlänge durch
einen linearen Polarisator (Analysator) dessen polare Achse parallel
und senkrecht zur Polarisationsachse des untersuchten Segments
angeordnet ist.

In dieser Schrift ist die *Anregungswellenlänge* definiert als die Wellenlänge die zur optischen Anregung zur Photolumineszenz des Sicherheitselements respektive dessen photolumineszenten Segmenten benützt wird. Die Begriffe *Absorption* und *Emission* beziehen sich auf Optische Prozesse.

BESCHREIBUNG DER FIGUREN

Figur 1:

Dichroische Eigenschaften eines Films aus 2 Gew.-% EHO-OPPE/UHMW-PE mit einer Verstreckrate von 80 (in den nachstehenden Beispielen als Material A bezeichnet). Oben: Polarisierte Absorptionsspektren, aufgenommen für einfallendes Licht welches parallel (ausgezogene Linie) und senkrecht (gestrichelte Linie) zur Polarisationsachse des Films polarisiert ist. Unten: Polarisierte Emissionsspektren unter isotroper Anregung bei 365 nm, gemessen durch einen Polarisator (Analysator) mit seiner polaren Achse parallel (ausgezogene Linie) und senkrecht (gestrichelte Linie) zur Polarisationsachse des Films polarisiert.

Figur 2:

Grafische Darstellung des Dichroischen Verhältnisses in Absorption und des Dichroischen Verhältnisses in Emission für eine Reihe von bekannten, zum Teil für die Verwendung in Sicherheitselementen gemäss der vorliegenden Erfindung

1958-08

geeigneten photolumineszenten Materialien mit linear polarisierter Emission und linear polarisierter Absorption, als Funktion der Verstreckrate (in der Grafik wiedergegeben), Zusammensetzung und chemischer Struktur des lumineszierenden Farbstoffs.

Figur 3:

Vereinfachte graphische Darstellung von Sicherheitsartikeln gemäss der vorliegenden Erfindung.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

Die vorliegende Erfindung basiert auf unserer überraschenden Entdeckung, dass sich aus photolumineszenten Materialien welche durch eine linear polarisierte Photolumineszenz oder linear polarisierte Absorption oder beides gekennzeichnet sind und sich in eine erfindungsgemässe Form bringen lassen, Sicherheitselemente fabriziert werden können, welche zur Herstellung von Sicherheitspapieren sowie Sicherheitsartikeln ganz allgemein verwendet werden können. Insbesondere haben wir entdeckt, dass sich die erfindungsgemässen Sicherheitspapiere und Sicherheitsartikel ganz allgemein durch grosse Fälschungssicherheit und einfach erkennbare Authentizitätsmerkmale auszeichnen.

Die Tatsache, dass gewisse lumineszierende Materialien ein linear polarisiertes Absorptions- und Emissionsverhalten zeigen ist als solches an und für sich schon lange bekannt; diese Effekte wurde zunächst in anorganischen Kristallen (E. Lommel, Ann. d. Physik und

1584

Chemie, Vol. 8, pp. 634-640 (1879))) und später in orientierten Filmen von Mischungen aus duktilen Polymeren und lumineszierenden Farbstoffen beobachtet (A. Jablonski, Acta Phys. Polon., Vol. A 14, pp. 421-434 (1934)). Seither sind unzählige Materialien beschrieben worden, welche sich durch linear polarisierte Absorption und Emission auszeichnen (J. Michl et al. "Spectroscopy with polarized light" (1986), VCH Publishers, New York) zum Beispiel, orientierte Mischungen duktiler Polymere und oligomerer, photolumineszenter Materialien mit significant uniaxialer Komponente (M. Hennecke et al., Macromolecules, Vol. 26, pp. 3411-3418 (1993)), orientierte, photolumineszente Polymere (P. Dyreklev et al., Adv. Mat., Vol. 7, pp. 43-45 (1995)) oder Mischungen photolumineszenter und duktiler Polymere (US Patent 5,204,038; T. W. Hagler et al., Polymer Comm., Vol. 32, pp. 339-342 (1991); Ch. Weder et al., Adv. Mat., Vol. 9, pp. 1035-1039 (1997)), flüssigkristalline Systeme (N. S. Sariciftci et al., Adv. Mater., Vol. 8, p. 651 (1996); G. Lüssem et al., Adv. Mater., Vol. 7, p. 923 (1995)) oder orientierte, photolumineszente Materialien, welche auf orientierenden Substraten gewachsen sind (K. Pichler et al., Synth. Met., Vol. 55-57, p. 454 (1993); N. Tanigaki et al., Mol. Cryst. Liq. Cryst., Vol. 267, p. 335 (1995); G. Lüssem et al., Liq. Cryst., Vol. 21, p. 903 (1996); R. Gill et al., Adv. Mater. Vol. 9, pp. 331-334 (1997)).

Erst vor kurzem sind auch photolumineszente Materialien beschrieben worden, welche ein im wesentlichen unpolarisiertes Absorptionsverhalten, aber eine linear polarisierte Emission aufweisen (C. Weder et al., Nature, Vol. 392, p. 261; Europäische Patentanmeldung 98101520.9). Gleichermassen können auch

158 06

photolumineszente Materialien erhalten werden, welche eine linear polarisierte Absorption und eine im wesentlichen unpolarisierte Emission aufweisen (Europäische Patentanmeldung 97111229.7; Europäische Patentanmeldung 98101520.9).

Gemäss der vorliegenden Erfindung können solche Materialien in eine geeignete Form gebracht und zur Herstellung von Sicherheitselementen verwendet werden, aus denen sich Sicherheitspapiere und Sicherheitsartikel fabrizieren lassen. Das Sicherheitselement kann dabei verschiedenste Formen haben, zum Beispiel, aber nicht nur, Faser, Faden, Stab, Film, Blatt, Schicht, Band, Platte, Scheibe, Schnipsel und/oder Kombinationen daraus. Weiter können auch Sicherheitselemente in komplexeren Formen, zum Beispiel, aber nicht nur, Logos, Buchstaben, Zeichen, Zahlen etc. verwendet werden. Weiter kann auch, zum Beispiel, die Oberfläche des Sicherheitselements strukturiert werden, zum Beispiel durch Bedrucken oder Prägen. Wesentliches Merkmal der Sicherheitsartikel gemäss der vorliegenden Erfindung ist die Tatsache dass das Sicherheitselement mindestens ein photolumineszierendes Segment aufweist welches durch eine linear polarisierte Photolumineszenz und/oder linear polarisierte Absorption gekennzeichnet ist oder dass das Sicherheitselement mindestens ein Segment aufweist das durch eine linear polarisierte Absorption gekennzeichnet ist.

Im Falle von photolumineszierenden Segmenten kann es von Vorteil sein, wenn die Anregung nicht oder nur geringfügig durch normales Tageslicht erfolgt, sondern, gemäss einer bevorzugten Ausführungsvariante der vorliegenden Erfindung, eine zusätzliche

1050

Lichtquelle, beispielsweise im UV Bereich nötig ist um die Photolumineszenz sichtbar zu machen. Die linear polarisierte Photolumineszenz solcher Segmente, führt dazu, dass das emittierte Licht von einem externen Polarisator (Analysator) je nach Orientierung der polaren Achse des Polarisators (Analysators) und der Polarisationsachse des Segments unterschiedlich stark absorbiert wird, was zum Beispiel bei der Betrachtung durch das blosse Auge (und natürlich durch den Polarisator) zu einem starken hell/dunkel Kontrast führen kann. Natürlich kann dieser Effekt auch mit geeigneten Sensoren detektiert werden. Gleichermassen führt die linear polarisierte Absorption solcher Segmente dazu, dass linear polarisiertes Anregungslicht, welches beispielsweise durch eine externe Lichtquelle in Verbindung mit einem linearen Polarisator erzeugt werden kann, vom Segment je nach Orientierung der Polarisationsachse des Segments und der Polarisationsrichtung des Anregungslichts, unterschiedlich stark absorbiert wird, was bei der Betrachtung durch das blosse Auge zu einem starken hell/dunkel Kontrast führen kann. Als Segment wird in dieser Schrift ein Teil eines Objektes, insbesondere eines Sicherheitselements, bezeichnet, an welchem der charakteristische Polarisationsgrad für die Emission und die Absorption in adäquater Weise bestimmt werden können. Es ist für den Fachmann offensichtlich, dass die Form und Grösse dieser

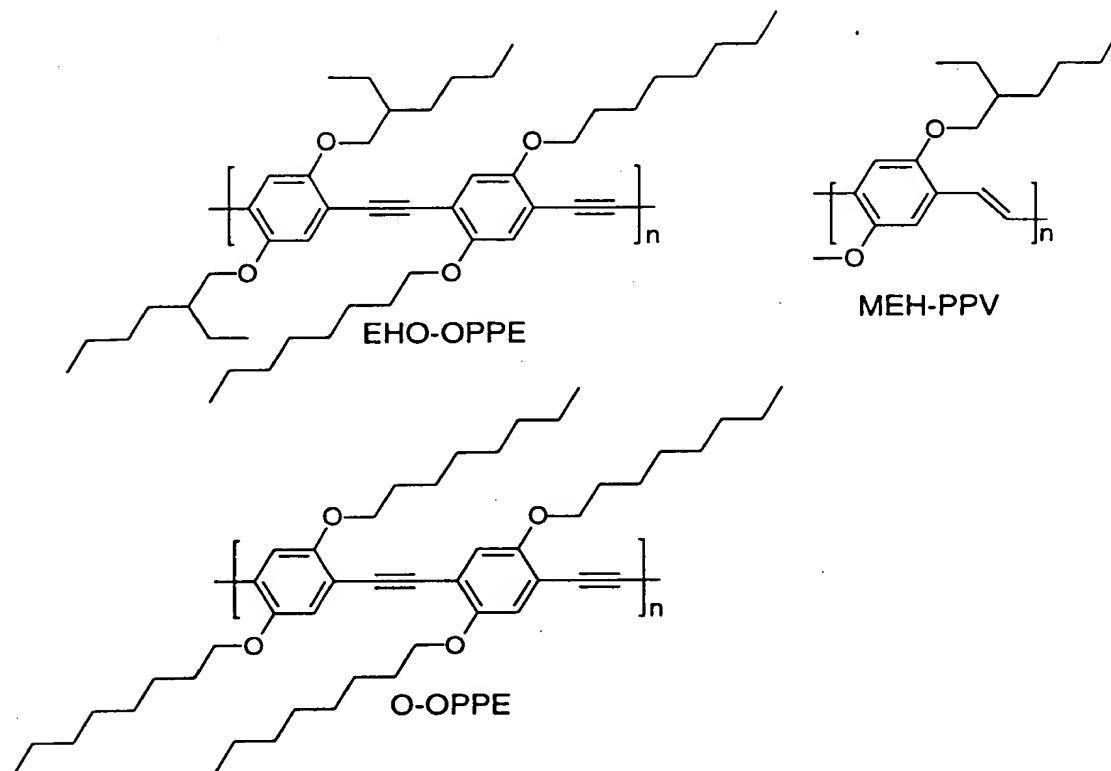
Segmente dabei von Fall zu Fall verschieden sein kann und die Polarisationsmessungen mit unterschiedlichsten experimentellen Anordnungen, beispielsweise konventionellen Spektrometern, mikroskopischen Methoden etc.) erfolgen können. Wird als Sicherheitselement zum Beispiel ein uniaxial orientierter Film der

Dimensionen 5 cm x 5 cm x 2 μ m aus Material A (siehe Beispiel A) verwendet, kann gegebenenfalls der gesamte Film als ein Segment betrachtet werden, wenn die Messung des Polarisationsgrades im wesentlichen an beliebiger Stelle erfolgen kann und daraus im Rahmen der Mess- und Produktionsgenauigkeit im wesentlichen vergleichbare Resultate bezüglich Polarisationsgrad aber auch Polarisationsachse erhalten werden. Im Gegenteil muss, zum Beispiel, eine zu einem Kreis geformte Faser mit einem Durchmesser von 0.5 mm und einer Länge von 20 cm aus demselben Material als Kombination vieler Segmente betrachtet werden, da die aus Polarisationsmessungen bestimmte Polarisationsachse in diesem Falle eine starke Ortsabhängigkeit aufweist. Selbstverständlich zeigt auch dieses Element optische Effekte, analog zu den oben beschriebenen und im Sinne dieser Erfindung, welche durch eine Kombination einzelner Segmente beschrieben werden können.

Die Sicherheitselemente in Sicherheitsartikeln gemäss der vorliegenden Erfindung beinhalten in geeigneter Art und Weise einen lumineszierenden Farbstoff oder mehrere lumineszierende Farbstoffe welche die Polarisationsseigenschaften gemäss der vorliegenden Erfindung hervorrufen. Geeignete lumineszierende Farbstoffe sind zum Beispiel in den Europäischen Patentanmeldungen 97111229.7 und 98101520.9 und den in diesen

Patentanmeldungen zitierten Publikationen und Patenten zu finden. Wie durch die nachfolgenden Experimente ersichtlich wird, sind beispielsweise gewisse Oligomere und Polymere, so wie zum Beispiel Poly(2,5-dialkoxy-*p*-phenylen ethynylen) Derivate, wie EHO-OPPE und O-PPE oder Poly(*p*-phenylen vinylen) Derivate, wie (Poly[2-

methoxy-5-[2'-ethyl-hexyloxy]-*p*-phenylen vinylen] (MEH-PPV) sehr nützlich für bevorzugte Ausführungsvarianten der vorliegenden Erfindung:



Geeignete Methoden für die Herstellung von Sicherheitselementen zur Verwendung gemäss der vorliegenden Erfindung sind zum Beispiel in den Europäischen Patentanmeldungen 97111229.7 und 98101520.9 und den in diesen Patentanmeldungen zitierten Publikationen und Patenten zu finden. Wie durch die nachfolgenden Experimente ersichtlich wird, können die Sicherheitselemente, respektive Segmente solcher Sicherheitselemente, zur Verwendung in Sicherheitsartikeln gemäss der vorliegenden Erfindung beispielsweise durch die anisotrope Deformation von duktilen Mischungen hergestellt werden.

Für den Fachmann ist leicht ersichtlich, dass es für die Sicherheitspapiere und anderen Sicherheitsartikel gemäss der vorliegenden Erfindung unzählige Ausführungsbeispiele gibt. Ja, die Idee der vorliegenden Erfindung lässt sich grundsätzlich, aber nicht nur, auf alle vorbekannten Sicherheitsartikel und Sicherheitspapiere übertragen, welche mindestens ein Sicherheitselement aufweisen dass mit demjenigen der vorliegenden Erfindung, abgesehen natürlich von der linear polarisierten Photolumineszenz, Absorption oder beidem, vergleichbar ist. Zum Beispiel lassen sich gemäss einer bevorzugten Ausführungsvariante der vorliegenden Erfindung, Sicherheitspapiere herstellen, bei denen ein oder mehrere photolumineszierende Sicherheitsfäden oder -Streifen mit Eigenschaften gemäss der vorliegenden Erfindung eingebettet werden. Falls mehrere solcher Sicherheitsfäden oder -Streifen verwendet werden, können diese, gemäss einer bevorzugten Ausführungsvariante der vorliegenden Erfindung, auch unterschiedliche Emissionsfarben aufweisen und in bestimmten Mustern, zum Beispiel in einer speziellen Anordnung der Polarisationsachsen, eingefügt werden. In analoger Weise können die Sicherheitselemente auch auf ein Substrat, zum Beispiel aus Papier oder Kunststoff, aufgebracht werden, beispielsweise durch Laminieren. In einer anderen bevorzugten Ausführungsvariante gemäss der vorliegenden Erfindung, werden die Sicherheitselemente in Form von Fasern, in das Substrat eingebracht oder auf das Substrat aufgebracht. Auch in dieser Ausführungsvariante kann die Verwendung von Sicherheitselementen mit unterschiedliche Emissionsfarben vorteilhaft sein und

die Fasern können verschiedenste Formen aufweisen, zum Beispiel können gestreckte oder gekrümmte Fasern verwendet werden, welche gemäss der vorliegenden Erfindung zu unterschiedlichen optischen Effekten führen können.

Die Erfindung wird anschliessend anhand von einigen Beispielen erläutert.

Beispiel A. (Ausserhalb der Erfindung)

Herstellung von geeigneten lumineszierenden Farbstoffen.

Die obengenannten Polymere EHO-OPPE, O-OPPE und MEH-PPV wurden anhand der Vorschriften von Ch. Weder (Macromolecules, (1996) Vol. 29, p. 5157), D. Steiger (Macromol. Rapid Commun., (1997) Vol. 18, p. 643) und US Patent 5,204,038 hergestellt. Zwei verschiedene EHO-OPPE-Proben mit zahlenmittleren Molekulargewichten, M_n , von 10,000 gmol^{-1} und 84,000 gmol^{-1} (HMW-EHO-OPPE), wurden verwendet, O-OPPE hatte ein M_n , von 10,000 gmol^{-1} und MEH-PPV hatte ein gewichtsmittleres Molekulargewicht, M_w , von ungefähr 450,000 gmol^{-1} .

Weitere verwendete Materialien.

Ultrahochmolekulares Polyethylen (UHMW-PE, Hostalen Gur

412, gewichtsmittleres Molekulargewicht $\sim 4 \cdot 10^6 \text{ gmol}^{-1}$, Hoechst AG) wurde als Träger Polymer verwendet. Xylol (puriss. p.a., Fluka AG) wurde als Lösungsmittel verwendet.

Charakterisierung der Sicherheitselemente, Segmente und Materialien für Sicherheitselemente.

Das anisotrope photophysikalische Verhalten der Sicherheitselemente, Segmente und Materialien für Sicherheitselemente wurde, wie detailliert in unserer Europäischen Patentanmeldung 98101520.9 beschrieben, durch polarisierte Photolumineszenz- und UV/Vis-Spektroskopie bestimmt.

Herstellung von geeigneten photolumineszenten Materialien mit linear polarisierter Emission und linear polarisierter Absorption.

Photolumineszente Materialien mit 1 oder 2 Gew.-% EHO-OPPE mit M_n von $10,000 \text{ g mol}^{-1}$ als lumineszierender Farbstoff und UHMW-PE als Träger-Polymer wurden wie vorbeschrieben hergestellt (Ch. Weder et al., Adv. Mat., Vol. 9, pp. 1035-1039 (1997)) indem eine Lösung welche den lumineszierenden Farbstoff (5 oder 10 mg) und UHMW-PE (0.5 g) in Xylol (50 g) enthielt in eine Petrischale von 11 cm Durchmesser gegossen wurde. Die resultierenden Gele wurden unter Umgebungsbedingungen für 24 Stunden getrocknet und es resultierten unorientierte EHO-OPPE/UHMW-PE Filme mit einer Dicke von etwa $70 \text{ }\mu\text{m}$. Diese Filme wurden bei Temperaturen von $90 - 120 \text{ }^\circ\text{C}$ auf verschiedene Verstreckungsraten ($\lambda = \text{Länge des verstreckten Films/ursprüngliche}$

Länge des Films) zwischen 10 und 80 verstreckt. Die resultierenden Filme hatten eine Dicke zwischen 1 und ungefähr $10 \text{ }\mu\text{m}$.

Dieses Experiment wurde mit EHO-OPPE mit M_n von 84,000 gmol^{-1} , O-OPPE mit M_n von 10,000 gmol^{-1} und MEH-PPV mit M_w von 450,000 gmol^{-1} wiederholt.

Die stark verstreckten Proben aus diesem Beispiel weisen eine stark polarisierte Absorption und eine stark polarisierte Emission auf, wie Figur 1 für einen Film aus 2 Gew.-% EHO-OPPE mit einer Verstreckrate von 80 zeigt. Dieses spezielle Material (in den nachstehenden Beispielen als Material A bezeichnet) weist (gemessen bei einer Anregungswellenlänge von 485 nm) ein Dichroisches Verhältnis in Absorption von 57, ein Dichroisches Verhältnis in Emission von 27 und eine gelbgrüne Emissionsfarbe auf. Ein analoger Film aus 1 Gew.-% MEH-PPV mit einer Verstreckrate von 80 (in den nachstehenden Beispielen als Material B bezeichnet) weist dagegen (gemessen bei einer Anregungswellenlänge von 510 nm) ein Dichroisches Verhältnis in Absorption von 21, ein Dichroisches Verhältnis in Emission von 27 und eine orangerote Emissionsfarbe auf. Der Einfluss von Verstreckrate, Struktur des lumineszierenden Farbstoffs, Zusammensetzung des Materials und Anregungswellenlänge auf die dichroischen Absorptions und - Emissionseigenschaften sind in Figur 2 zusammengefasst. Dieses Beispiel zeigt also exemplarisch, wie geeignete photolumineszente Materialien mit linear polarisierter Emission und linear polarisierter Absorption werden können, aus denen sich Sicherheitselemente, respektive Segmente solcher Sicherheitselemente, zur Verwendung in Sicherheitsartikeln gemäss der vorliegenden Erfindung herstellen lassen.

Beispiel 1.

Ein Sicherheitspapier wurde hergestellt, indem ein Streifen von 1 mm Breite und einer Dicke von etwa 2 μm aus Material A (2) in ein Papier (1) mit den Dimensionen 17 cm x 7 cm eingebettet wurde, derart dass die Polarisationsachse des Streifens parallel zu den kurzen Seiten des Papiers orientiert war (Figur 3a). Das Papier (1) wurde bedruckt (3) und der Streifen (2) war weder bei normalem Tageslicht noch bei normaler Raumbeleuchtung weder in Reflexion noch in Transmission von bloßem Auge gut zu erkennen. Hingegen konnte die grüngelbe Photolumineszenz des Streifens (2) sofort von bloßem Auge erkannt werden, wenn das Sicherheitspapier mit einer UV-Lampe (Bioblock, VL-4LC, 4 Watt) bestrahlt wurde. Wurde das Sicherheitspapier unter dieser Bestrahlung durch einem externen linearen Polarisator (Polaroid HN32) betrachtet und dieser so gedreht, dass seine polare Achse entweder parallel oder senkrecht zur kurzen Seite des Papiers (1) orientiert war, war durch das bloße Auge ein starker hell/dunkel Kontrast in der Photolumineszenz des Streifens (2) zu erkennen. Ein analoger Effekt war zu erhalten, wenn das Licht der UV Lampe mit einem Polarisator (Polaroid HNP-B) polarisiert wurde und dieser so gedreht wurde, dass seine polare Achse entweder parallel oder senkrecht zur kurzen Seite des Papiers (1) orientiert war.

Beispiel 2.

Beispiel 1 wurde wiederholt aber zusätzlich wurde ein zweiter Streifen von 1 mm Breite und einer Dicke von etwa 2 μm aus Material B (4) in das Papier (1) eingebettet, derart dass die Polarisationsachse dieses Streifens (4) parallel zu den langen Seiten des Papiers (1) orientiert war (Figur 3b). Das Papier (1) wurde bedruckt (3) und die Streifen (2 und 4) waren weder bei normalem Tageslicht noch bei normaler Raumbeleuchtung weder in Reflexion noch in Transmission von bloßem Auge gut zu erkennen. Hingegen konnten die grüngelbe und die orangerote Photolumineszenz der beiden Streifen (2 und 4) sofort von bloßem Auge erkannt werden, wenn das Sicherheitspapier mit einer UV-Lampe (Bioblock, VL-4LC, 4 Watt) bestrahlt wurde. Wurde das Sicherheitspapier unter dieser Bestrahlung durch einem externen linearen Polarisator (Polaroid HN32), betrachtet und dieser so gedreht, dass seine polare Achse entweder parallel oder senkrecht zur kurzen Seite des Papiers (1) orientiert war, war durch das bloße Auge ein starker hell/dunkel Kontrast in der Photolumineszenz der beiden Streifen (2 und 4) zu erkennen und im wesentlichen entweder die Photolumineszenz gelbgrünen (2) oder des orangeroten (4) Streifen sichtbar. Ein analoger Effekt war zu erhalten, wenn das Licht der UV Lampe mit einem Polarisator (Polaroid HNP-B) polarisiert wurde und dieser so gedreht wurde, dass seine polare Achse entweder parallel oder senkrecht zur kurzen Seite des Papiers (1) orientiert war.

Beispiel 3.

Beispiel 1 wurde wiederholt aber anstelle des Streifen wurden Fasern von einem Durchmesser zwischen etwa 30 und 400 μm und einer Länge zwischen etwa 1 und 10 mm aus Material A (5) in das Papier (1) eingebettet (Figur 3c). Das Papier (1) wurde bedruckt (3) und die Fasern (5) waren weder bei normalem Tageslicht noch bei normaler Raumbeleuchtung weder in Reflexion noch in Transmission von bloßem Auge gut zu erkennen. Hingegen konnte die grüngelbe Photolumineszenz der Fasern sofort von bloßem Auge erkannt werden, wenn das Sicherheitspapier mit einer UV-Lampe (Bioblock, VL-4LC, 4 Watt) bestrahlt wurde. Wurde das Sicherheitspapier unter dieser Bestrahlung durch einem externen linearen Polarisator (Polaroid HN32), betrachtet und dieser gedreht, so war für jede einzelne Faser (5) ein starker hell/dunkel Kontrast in der Photolumineszenz zu erkennen. Ein analoger Effekt war zu erhalten, wenn das Licht der UV Lampe mit einem Polarisator (Polaroid HNP-B) polarisiert wurde und dieser gedreht wurde.

Beispiel 4.

Eine Sicherheitskarte wurde hergestellt, indem ein 0.5 mm breiter und etwa 2 μm dicker Streifen aus Material A (7) auf eine undurchsichtige Karte (6) aus gelb gefärbtem PVC mit den Dimensionen 8 cm x 5 cm laminiert wurde, derart dass die Polarisationsachse des Streifens (7) parallel zu den kurzen Seiten der Karte (6) orientiert war (Figur 3d). Der Streifen (7) war weder bei normalem Tageslicht noch bei normaler Raumbeleuchtung von bloßem Auge gut zu erkennen. Hingegen konnte die grüngelbe

Photolumineszenz des Streifens (7) sofort von bloßem Auge erkannt werden, wenn die Karte mit einer UV-Lampe (Bioblock, VL-4LC, 4 Watt) bestrahlt wurde. Wurde die Karte (6) unter dieser Bestrahlung durch einem externen linearen Polarisator betrachtet und dieser so gedreht, dass seine polare Achse entweder parallel oder senkrecht zur kurzen Seite der Karte (6) orientiert war, war durch das bloße Auge ein starker hell/dunkel Kontrast in der Photolumineszenz des Streifens (7) zu erkennen.

Beispiel 5.

Beispiel 4 wurde wiederholt aber anstelle undurchsichtigen Karte (6) aus gelb gefärbtem PVC wurde eine transparente Karte aus Polycarbonat (8) verwendet und zusätzlich wurde ein zweiter 0.5 mm breiter und etwa 2 μ m dicker Streifen aus Material B (9) auflaminiert, derart dass die Polarisationsachse dieses zweiten Streifens (9) parallel zu den langen Seiten der Karte (8) orientiert war (Figur 3e). Die grüngelbe und die orangerote Photolumineszenz der beiden Streifen (7 und 9) sofort von bloßem Auge erkannt werden, wenn die Karte (8) mit einer UV-Lampe (Bioblock, VL-4LC, 4 Watt) bestrahlt wurde. Wurde die Karte (8) unter dieser Bestrahlung durch einem externen linearen Polarisator (Polaroid HN32), betrachtet und dieser so gedreht, dass seine polare Achse

entweder parallel oder senkrecht zur kurzen Seite der Karte (8) orientiert war, war durch das bloße Auge ein starker hell/dunkel Kontrast in der Photolumineszenz der beiden Streifen (7 und 9) zu erkennen und im wesentlichen entweder die Photolumineszenz gelbgrünen (7) oder des orangeroten (9) Streifen sichtbar. Ein

1958/59

analoger Effekt war zu erhalten, wenn das Licht der UV Lampe mit einem Polarisator (Polaroid HNP-B) polarisiert wurde und dieser so gedreht wurde, dass seine polare Achse entweder parallel oder senkrecht zur kurzen Seite der Karte (8) orientiert war.

PATENTANSPRÜCHE

1. Sicherheitsartikel, gekennzeichnet durch mindestens ein Sicherheitselement, welches mindestens ein photolumineszierendes Segment aufweist das durch eine linear polarisierte Photolumineszenz und/oder linear polarisierte Absorption gekennzeichnet ist.
2. Sicherheitsartikel, gekennzeichnet durch mindestens ein Sicherheitselement, welches mindestens ein Segment aufweist das durch eine linear polarisierte Absorption gekennzeichnet ist.
3. Sicherheitsartikel nach Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet dass dieses Segment, ein Dichroisches Verhältnis von 2 oder mehr in Absorption und/oder Emission aufweist.
4. Sicherheitsartikel nach Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass dieses Segment, ein Dichroisches Verhältnis von 5 oder mehr in Absorption und/oder Emission aufweist.
5. Sicherheitsartikel nach Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass dieses Segment, ein Dichroisches Verhältnis von 10 oder mehr in Absorption und/oder Emission aufweist.
6. Sicherheitsartikel nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Sicherheitselement in einer Form aus der

Gruppe Faser, Faden, Stab, Film, Blatt, Schicht, Band, Platte, Scheibe, Schnipsel und/oder Kombinationen daraus vorliegt.

7. Sicherheitsartikel nach Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass dieser, abgesehen vom Sicherheitselement, massgeblich aus Papier besteht.

8. Sicherheitsartikel nach Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass dieser, abgesehen vom Sicherheitselement, ein oder mehrere synthetische Polymere enthält.

9. Sicherheitsartikel nach Ansprüchen 1 und 3 bis 8, dadurch gekennzeichnet dass das Sicherheitselement durch Bestrahlung mit elektromagnetischer Strahlung einer Wellenlänge zwischen 200 und 400 nm zur Lumineszenz angeregt werden kann.

10. Sicherheitsartikel nach Ansprüchen 1 und 3 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Sicherheitselement mindestens ein Träger-Polymer und einen lumineszierenden Farbstoff umfasst.

11. Sicherheitsartikel nach Ansprüchen 1 und 3 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass der lumineszierende Farbstoff ein mindestens teilweise konjugiertes Polymer ist.

12. Sicherheitsartikel nach Ansprüchen 1 und 3 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass der der lumineszierende Farbstoff ein Poly(p-phenylen ethynylen) Derivat ist.

13. Verwendung des Sicherheitsartikels nach Ansprüchen 1 bis 12 für Objekte deren Fälschung erschwert oder verunmöglicht werden soll.

14. Verwendung des Sicherheitsartikels nach Ansprüchen 1 bis 12 für Objekte deren Echtheit und/oder Gültigkeit gekennzeichnet werden soll.

15. Verwendung des Sicherheitsartikels nach Ansprüchen 1 bis 12 für Objekte deren Identifizierung ermöglicht und/oder vereinfacht werden soll.

16. Verwendung des Sicherheitsartikels nach Ansprüchen 1 bis 12 für ein Objekt aus der Gruppe Banknoten, Checks, Aktien, Obligationen, Ausweise, Pässe, Führerausweise, Eintrittskarten, Briefmarken, Bankkarten, Kreditkarten.

17. Verfahren zur Herstellung von Sicherheitsartikeln nach Ansprüchen 1 bis 12 dadurch gekennzeichnet, dass ein Objekt mit einem Sicherheitselement versehen wird welches mindestens ein Segment enthält das durch eine linear polarisierte Photolumineszenz und/oder linear polarisierte Absorption gekennzeichnet ist.

ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Erfindung beschreibt Sicherheitspapier und ganz allgemein Sicherheitsartikel, welche mindestens ein Sicherheitselement beinhalten, das mindestens ein photolumineszierendes Segment aufweist das durch eine linear polarisierte Photolumineszenz und/oder linear polarisierte Absorption gekennzeichnet ist. Die vorliegende Erfindung beschreibt ebenfalls eine Methode zur Herstellung solcher Sicherheitsartikel sowie die Verwendung derselben.

1/3

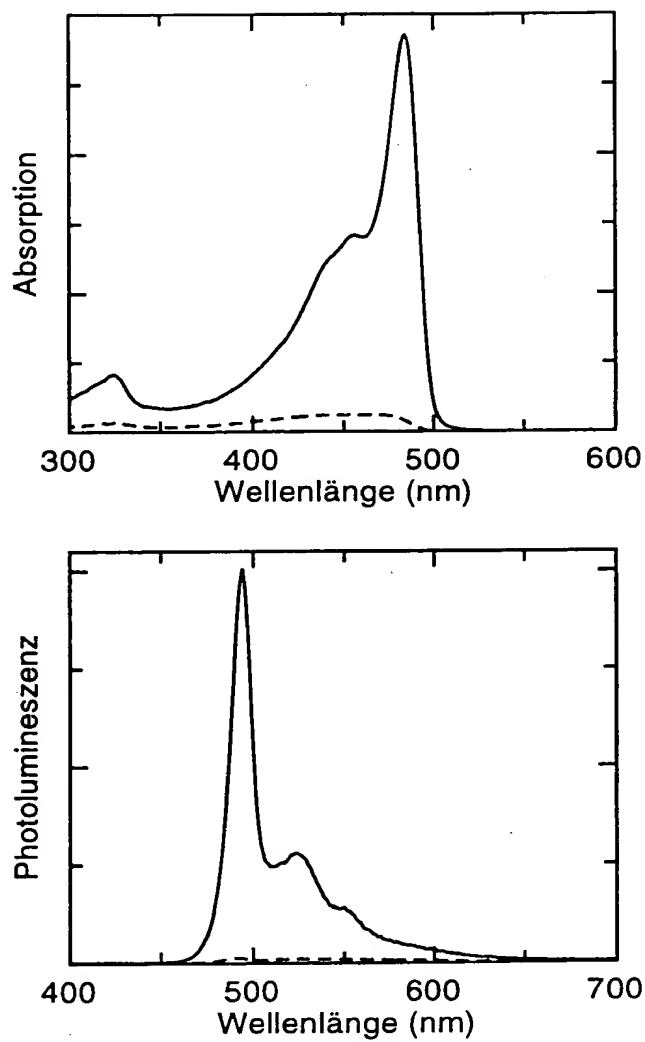
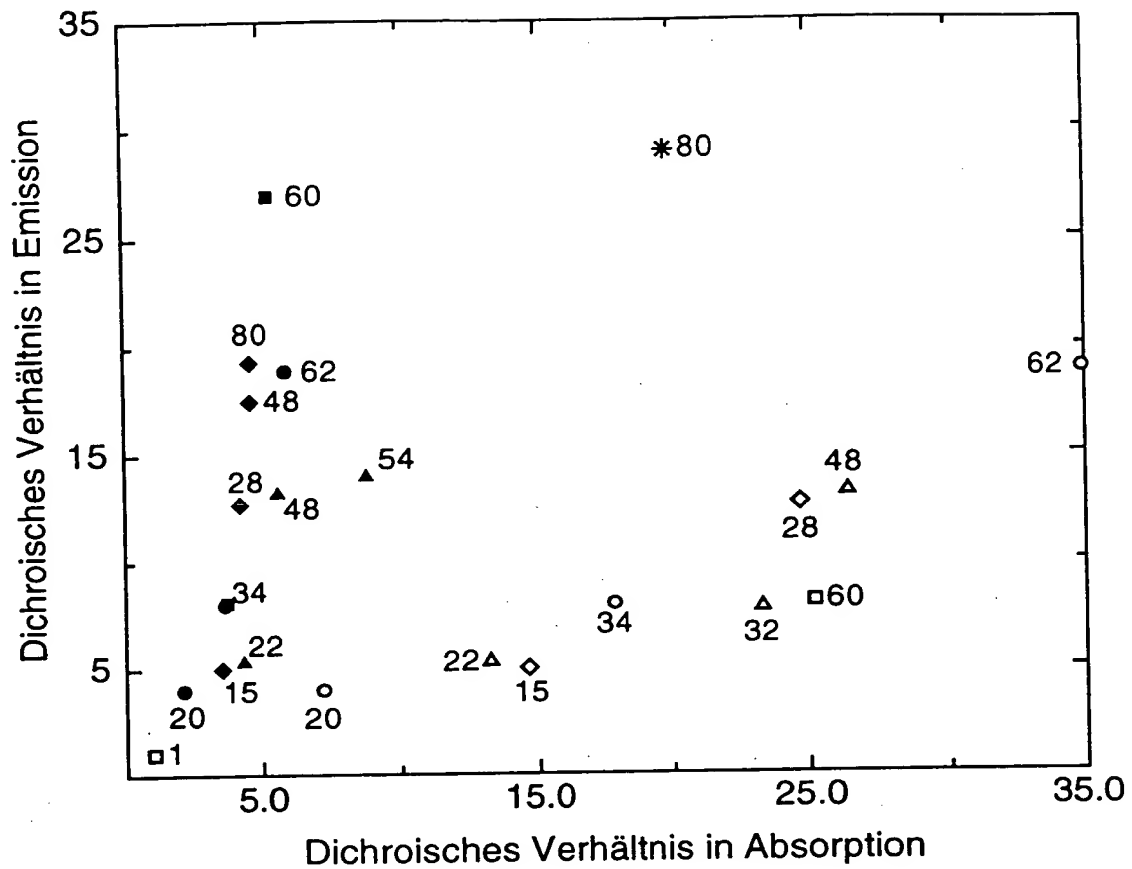


Fig. 1

Unv ränderliches Exempla
 Ex mplaire invariable
 Es mplaire immutabile

2/3



- 1 % EHO-OPPE, 485 nm
- 1 % EHO-OPPE, 325 nm
- 2 % EHO-OPPE, 485 nm
- 2 % EHO-OPPE, 325 nm
- ▲ 1 % O-OPPE, 485 nm
- ▲ 1 % O-OPPE, 325 nm
- ◇ 2 % HMW-EHO-OPPE, 485 nm
- ◆ 2 % HMW-EHO-OPPE, 365 nm
- * MEH-PPV, 510 nm

Fig. 2

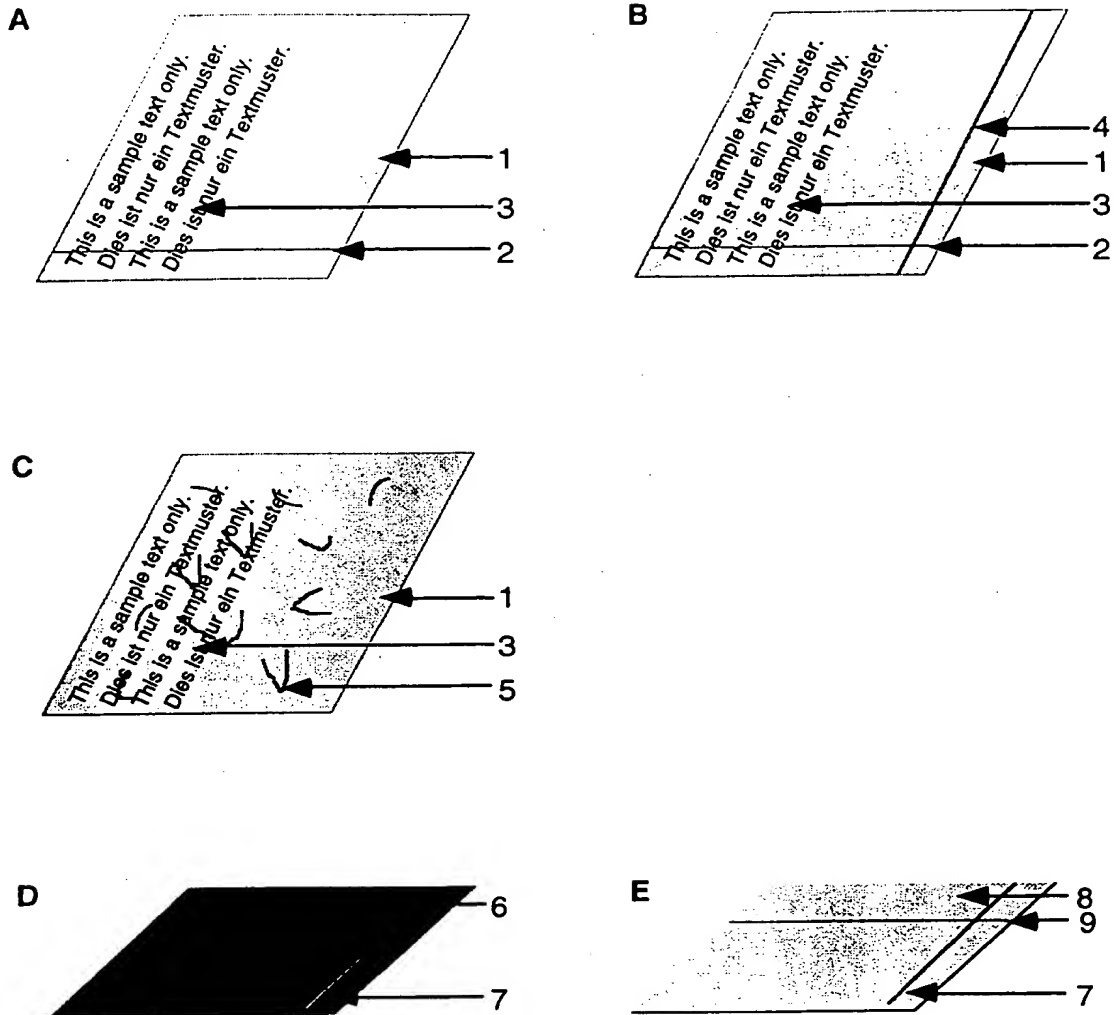


Fig. 3

THIS PAGE BLANK (USPTO)
